

## 明 細 書

## 発明の名称

## 薄膜形成方法および薄膜形成装置

## 発明の背景

本発明は、鉛（Pb）とジルコニウム（Zr）とチタン（Ti）と酸素（O）からなる強誘電体膜であるPZTの薄膜を形成する薄膜形成方法および薄膜形成装置に関する。

強誘電体メモリ素子は、次世代の不揮発性メモリとして注目を集め、活発に研究開発がなされている。この強誘電体メモリ素子は、2つの電極の間に強誘電体膜を介在させた強誘電体キャパシタを用いてメモリセルとしたものである。強誘電体は、「自己分極」、つまり一度電圧を加えると、電圧をゼロにしても分極が残っているという特性を持っており、強誘電体メモリ素子はこれを利用した不揮発性メモリである。

このような強誘電体メモリ素子の強誘電体膜としては、Pb（Zr，Ti）O<sub>3</sub>（PZT）膜が広く用いられている。

ここで、PZT薄膜を用いた強誘電体メモリ素子の構成に関して説明する。このメモリ素子は、図9に示すように、基本的には、シリコン基板901上に形成されたMOSトランジスタに、強誘電体膜からなるスタック型のキャパシタが接続されているものである。MOSトランジスタは、半導体基板901上にゲート絶縁膜902を介して形成されたゲート電極903と、ゲート電極903両脇に形成された拡散層であるソース・ドレイン904とから構成されている。また、キャパシタは、Pt/TiNからなる下部電極921と、下部電極921上に形成された、PZTからなる誘電体膜922と、誘電体膜922上に形成されたIr/IrO<sub>2</sub>からなる上部電極923とから構成されている。

また、層間絶縁膜905が、ゲート電極903を覆って形成され、また、層間絶縁膜905上には、この図9の断面には現れないビット線となる配線層906が形成され、配線層906上に層間絶縁膜907が形成されている。配線層90

6は、ソース・ドレイン904の一方に接続している。また、層間絶縁膜907上には、配線層908が形成され、この配線層908を覆うように形成された層間絶縁膜909上に、上述したキャパシタが形成されている。またキャパシタを構成する下部電極921が、層間絶縁膜905、907、909を貫通して形成されたスルーホール内に形成されたタングステン(W)からなるプラグ910により、ソース・ドレイン904の他方に接続している。

キャパシタ上には、キャパシタを覆うように絶縁膜911が形成され、絶縁膜911上には上部電極923に接続する配線層912が形成されている。

以上説明したように、PZTなどの強誘電体膜を用いる場合、強誘電体膜の形成は、集積回路のなるべく上層に配置するようにしている。これは、以下に示す理由による。

PZTは酸化物であるため、還元性雰囲気には晒されると還元されてしまい、PZTの強誘電特性が劣化してしまう。また、ドライエッチングなどの反応性の高い環境においても、やはり強誘電特性が劣化しやすい状態となる。

ところが、一般的な半導体装置の製造工程の中の特に初期段階で形成された部分は、後工程の水素アニールなどの還元性雰囲気には晒されやすい。また、配線パターンの加工など、プラズマを用いる多くのドライプロセスがある。

一方、従来のDRAMのように、トランジスタの直上にキャパシタを配置する構成では、キャパシタの形成は半導体装置の初期段階に当たり、この上に配線構造などが形成されることになるため、キャパシタを構成するPZTの膜が、上述した特性が劣化しやすい環境となる多くのプロセスを経ることになる。

したがって、PZT薄膜をキャパシタに用いる強誘電体メモリ素子の場合、キャパシタを半導体装置の例えば多層配線構造の上などの上層に配置し、キャパシタ形成工程が半導体装置製造の後の方になるようにしている。

上記のように、キャパシタを配線構造の上層に配置するようにしているため、キャパシタを構成するPZT薄膜の形成は、450℃以下の温度で行うようにしている。これは、下層に配置されている配線構造は、一般にはアルミニウムなどの金属材料を用いているため、450℃を越える高温に耐えられないからである。

下層のアルミ配線の耐熱温度のことを考慮して、PZTの膜を450℃以下の

SECRET

## 発明の要約

上記の課題を達成するため、本発明の薄膜形成方法は、基体上に鉛とチタンからなる酸化物のペロブスカイト構造の結晶核を形成する第1の工程と、結晶核が形成された基板を所定温度とし、希釈ガスで希釈された鉛とジルコニウムとチタンの各有機金属原料のガスおよび酸化ガスを基体上に供給し、0.1 Torr以上とした圧力で、鉛とジルコニウムとチタンの酸化物からなるペロブスカイト結晶構造の強誘電体膜を基体上に形成する第2の工程とを備えるようにした。

— 3 —

また、本発明の成膜装置は、成膜対象の基板が載置されて密閉可能な反応器と、この反応器内を所定の圧力に真空排気する排気手段と、鉛を含んだ有機金属化合物からなる鉛原料のガスとチタンを含んだ有機金属化合物からなるチタン原料のガスとを生成する第1の原料ガス生成手段と、鉛原料のガスとチタン原料のガスとジルコニウムを含んだ有機金属化合物からなるジルコニウム原料のガスとを生成する第2の原料ガス生成手段と、酸化ガスを生成する酸化ガス生成手段と、第2の原料ガス生成手段が生成するガスを希釈ガスで希釈する希釈手段と、第1の原料ガス生成手段が生成するガスと希釈手段で希釈されたガスとを反応器内の基板上に供給する原料ガス供給手段と、酸化ガス生成手段が生成する酸化ガスを反応器内の基板上に供給する酸化ガス供給手段とを備えたものである。

この発明によれば、希釈手段を備えるので、第2の原料ガス生成手段から原料ガス供給手段を経て反応室内に供給される原料ガスは、分圧が低い状態となる。このため、基板に到達する前の反応室内の気相中における原料ガスと酸化ガスとの反応の進行が抑制され、基板上で酸化反応が進行するようになるので、結晶状態の良好なPZT薄膜が基板上に形成される。

#### 図面の簡単な説明

図1は、この発明の第1の実施例において用いる成膜装置の構成を示す構成図である。

図2-Aは、この発明の実施例1における成膜状態と従来の成膜状態とを比較する特性図である。

図2-Bは、この発明の実施例1における成膜状態と従来の成膜状態とを比較する特性図である。

図3は この発明の第2の実施例において用いる成膜装置の構成を示す構成図である。

図4-Aは この発明の実施例2における成膜状態と従来の成膜状態とを比較する特性図である。

図4-Bは この発明の実施例2における成膜状態と従来の成膜状態とを比較する特性図である。

図 5 は この発明の第 3 の実施例において用いる成膜装置の構成を示す構成図である。

図 6 - A は この発明の実施例 3 における成膜状態と従来の成膜状態とを比較する特性図である。

図 6 - B は この発明の実施例 3 における成膜状態と従来の成膜状態とを比較する特性図である。

図 7 は 原料ガスの供給量と成膜速度との相関を示す特性図である。

図 8 は、この発明の第 4 の実施例において用いる成膜装置の構成を示す構成図である。

図 9 は 強誘電体メモリ素子の構成を示す断面図である。

#### 発明の詳細な説明

以下本発明の実施例を図を参照して説明する。

##### <実施例 1>

始めに、本発明の第 1 の実施例について説明する。本実施例 1 では、例えば、図 1 に示すような成膜装置を用いて P Z T の薄膜を形成するようにした。この成膜装置は、反応器 1 0 1 内に、ウエハステージ 1 0 2 を備え、またこれに対向してシャワーヘッド 1 0 3 を備えている。ウエハステージ 1 0 2 にはヒータ 1 0 2 a が内蔵され、このヒータ 1 0 2 a によりウエハステージ 1 0 2 上に載置されたウエハ 1 0 4 を加熱する。このウエハ 1 0 4 は、例えば、シリコン基板からなり、表面に複数のトランジスタや配線層などの集積回路がすでに形成されているものである。また、上記トランジスタの一部は、メモリセルを構成するものであり、これらトランジスタには接続するキャパシタの白金などからなる下部電極が、すでに形成されており、以降では、他の実施例を含めて下部電極上に容量絶縁膜となる P Z T 薄膜を形成する場合を例にして説明する。したがって、ウエハ上にガスを供給するということは、ウエハ上に形成されている白金などからなる下部電極上にガスを供給することを意味する。

上述したウエハ 1 0 4 が配置される反応器 1 0 1 内には、2 つの P b 原料生成部 1 0 5, 1 0 6 と Z r 原料生成部 1 0 7 と T i 原料生成部 1 0 8 とから生成さ

れた各MO原料ガスが供給される。また、酸化ガス生成部109より $N_2O$ や $O_2$ などの酸化ガスが供給される。

まず、Pb原料生成部105には、 $Pb(DPM)_2$ が0.1モル濃度で溶解している酢酸ブチル溶液が用意されている。Pb原料生成部105より送り出されたPb原料が溶解している酢酸ブチル溶液は、流量制御手段(MFC)105aにより流量を制御されて気化器105bに輸送される。DPMは、「dipvaloyl metbanate  $C_{11}H_{19}O_2$ 」である。酢酸ブチル溶液が気化器105bで気化されることにより、酢酸ブチルの気体と $Pb(DPM)_2$ の気体とが、シャワーヘッド103を介して反応器101内に供給される。なお、気化された気体は、気化器105bにおいてヘリウムなどのキャリアガスとともにシャワーヘッド103に輸送される。このキャリアガスは、原料ガスの濃度を低下する希釈ガスであり、気化器105bは、原料ガスを生成するとともに、原料ガスを希釈ガスで希釈する希釈手段としても機能する。

また、Pb原料生成部106には、 $Pb(DPM)_2$ が用意され、これは170℃程度加熱されることで昇華し、Pbの原料ガスを生成する。また、Zr生成部107には、 $Zr(O-t-Bu)_4$ が用意され、これは80℃程度に加熱されることで昇華し、Zrの原料ガスを生成する。原料ガスは、流量制御手段107aにより流量を制御され、シャワーヘッド103を介して反応器101内に供給される。同様に、Ti原料生成部108には、 $Ti(O-i-Pr)_4$ が用意され、これは75℃程度に加熱されることで昇華し、Tiの原料ガスを生成する。原料ガスは、流量制御手段108aにより流量を制御され、シャワーヘッド103を介して反応器101内に供給される。

なお、酸化ガス生成部109から輸送される酸化ガスも、流量制御手段109aにより流量を制御され、シャワーヘッド103を介して反応器101内に供給される。本実施例の場合、Pb原料生成部106とTi原料生成部108とで第1の原料ガス生成手段となり、Pb原料生成部105とZr生成部107とTi原料生成部108とで第2の原料ガス生成手段となる。

また、上述の各原料ガスは、シャワーヘッド103において混合されてから反応器101内に供給される。シャワーヘッド103の反応器101側には複数の

吐出ノズルが配置され、混合された各原料ガスは、複数の吐出ノズルによりウェハステージ１０２上に載置されたウェハ１０４上に均一に供給される。シャワーヘッド１０３の原料ガス系が、原料ガス供給手段となる。一方、シャワーヘッド１０３に輸送された酸化ガスは、シャワーヘッド１０３内においては原料ガスと混合することなく、別の経路を経てシャワーヘッド１０３の反応器１０１側に設けられた専用の複数の吐出ノズルより吐出される。シャワーヘッド１０３の酸化ガス系が、酸化ガス供給手段となる。吐出された酸化ガスは、ウェハステージ１０２上に載置されたウェハ１０４上で、各原料ガスと混合する。このようにすることで、シャワーヘッド内１０３においては、各原料ガスと酸化ガスとが混ざることがない。したがって、シャワーヘッド１０３内で原料ガスと酸化ガスとが反応して反応生成物を生成してしまうことを抑制できるので、各原料ガスを安定してウェハ１０４上に供給できるようになる。

また、反応器 101 には、コールドトラップ 110、圧力制御手段 111 を介して真空ポンプ 112 が連通され、これらで排気手段を構成している。反応器 101 内は、圧力制御手段 111 に制御された中で、真空ポンプ 112 により減圧状態が得られるように構成されている。減圧状態は、例えば、0.001~10 Torr 程度の範囲に制御される。なお、コールドトラップ 110 により、反応器 101 内より排出される低温で液化もしくは固化する物質が除去される。

以上に示した装置を用い、本実施例 1 では、以下に示すようにして、ウエハ 104 上に P Z T の薄膜を形成するようにした。

始めに、 $\text{PbTiO}_3$ の結晶核をウエハ104上に形成した。

まず、ウェハステージ102上にウェハ104を載置し、ヒータ102aによりウェハ104を400～450℃の範囲とした。また、真空ポンプ112により排気するなどにより、反応器101内の真空度（圧力）を0.001～0.01 Torrとした。

つぎに、ウエハ 104 上に酸化ガスである  $N_2O$  を供給し、次いで、Pb 原料生成部 106 から、 $Pb(DPM)_2$  を昇華させたガス (Pb 原料ガス) を 0.4 sccm の流量でシャワーヘッド 103 に輸送し、シャワーヘッド 103 よりウエハ 104 上に供給し、ウエハ 104 表面に PbO を吸着させる。この後、 $N_2O$

と Pb 原料ガスとの供給を継続した状態で、Ti 原料生成部 108 から Ti (O-i-Pr)<sub>4</sub> を昇華させたガス (Ti 原料ガス) を、0.3 sccm の流量でシャワーヘッド 103 に輸送し、シャワーヘッド 103 で Pb 原料ガスと混合してウエハ 104 上に供給した。酸化ガスである N<sub>2</sub>O は、6 sccm の流量でシャワーヘッド 103 に輸送した。以上のように、シャワーヘッド 103 に輸送された Ti 原料ガスは、シャワーヘッド 103 内で Pb 原料ガスと混合されて反応器 101 内のウエハ 104 上に供給される。一方、N<sub>2</sub>O は、このシャワーヘッド 103 においては原料ガスと混合されることなく、反応器 101 内のウエハ 104 上に供給される。

この結果、本実施例 1 では、反応器 101 内の圧力を 0.01 ~ 0.001 Torr 程度と高真空の状態、加熱されているウエハ 104 上に PbTiO<sub>3</sub> の結晶核を形成した。この結晶核の形成は約 50 秒間行った。

この核形成に引き続き、以下に示すようにしてP Z T薄膜の形成を行った。

まず、ウエハ 104 の加熱温度は同一の状態に保持する。反応器 101 内の真空度は、0.1 Torr と低真空の状態とした。この状態で、Pb 原料生成部 106 からの Pb 原料ガスの生成を停止し、Pb 原料生成部 105 からの生成に切り換えた。より詳細に示すと、Pb 原料生成部 105 より、Pb (DPM)<sub>2</sub> が 0.1 モル濃度で溶解している酢酸ブチル溶液を、流量制御手段 105a で所定流量に流量制御して気化器 105b に輸送し、酢酸ブチルとともに溶解している Pb (DPM)<sub>2</sub> を気化器 105b で気化する。これらにヘリウムガスを流量「250 sccm」で添加してシャワーヘッド 103 に輸送した。このとき、気化器 105b より輸送される Pb 原料ガス、すなわち気化した Pb (DPM)<sub>2</sub> の輸送流量は、標準状態で「0.4 sccm」程度となるようにした。なお、気化した酢酸ブチルの輸送流量は、約「27 sccm」程度となっている。

また、Ti原料ガスは、「0.35 sccm」の流量でシャワーヘッド103に輸送した。

加えて、新たにZr原料ガスをウエハ104上に供給するようにした。ここでは、Zr生成部107からZr(O-t-Bu)<sub>4</sub>を昇華させたガスを「0.3sccm」の流量でシャワーヘッド103に輸送した。この結果、シャワーヘッド1



03内では、Pb原料ガスとTi原料ガスに加え、新たに、酢酸ブチルとヘリウムおよび、Zr原料ガスが混合されることになる。ウエハ104上には、Pb原料ガスとTi原料ガスとZr原料ガスおよび酢酸ブチルとヘリウムとが、あらかじめ混合された状態で供給され、また、原料ガスとは別に、N<sub>2</sub>Oも供給される。

このとき、反応器101内のウエハ104上では、Pb原料ガスであるPb(DPM)<sub>2</sub>の分圧は、 $0.1 \text{ Torr} \times \{0.4 / (0.4 + 27 + 250 + 0.3 + 0.35 + 6)\} \approx 0.000141 \text{ Torr}$ となっており、また、Ti原料ガスであるTi(O-i-Pr)<sub>4</sub>の分圧は、 $0.1 \text{ Torr} \times \{0.3 / (0.4 + 27 + 250 + 0.3 + 0.35 + 6)\} \approx 0.000105 \text{ Torr}$ となっており、Zr原料ガスであるZr(O-t-Bu)<sub>4</sub>の分圧は、 $0.1 \text{ Torr} \times \{0.35 / (0.4 + 27 + 250 + 0.3 + 0.35 + 6)\} \approx 0.000123 \text{ Torr}$ となっている。

このように、本実施例1では、核形成をした後では、反応器101内の圧力は0.1 Torr程度と低真空であるが、有機溶媒の気化ガスやヘリウムなど成膜に関与しないガスを希釈ガスとして供給することで、供給している各原料ガスの分圧を低い状態としている。加えて、ウエハ104上には、すでに、PbTiO<sub>3</sub>の結晶核が形成されるので、形成された結晶核を種として、ウエハ104上にペロブスカイト結晶構造のPZT薄膜が形成された。本実施例1では、PZT薄膜の形成において、反応器101内の真空度を0.1 Torrと低真空状態としているので、反応器101内に供給された各ガスは、分子流状態ではなく、中間流から粘性流の領域となった状態で供給されるようになる。

この結果、本実施例1によれば、ウエハ104上に供給した各ガスは、シャワーヘッド103を用いたことによるガスの均一供給効果が発揮され、ウエハ104上に組成が均一な状態でPZT薄膜が形成された。

以上の結果を、従来の手法により形成したPZT薄膜と比較した結果を図2-Aとず2-Bに示す。まず、図2-Aは、形成されたPZT膜におけるPb/(Zr+Ti)比のウエハ内のバラツキを示している。すなわち、図2-Aのグラフの縦軸は、Pb/(Zr+Ti)比を示している。また、図2-Bは、形成されたPZT膜におけるZr/Ti比のウエハ内のバラツキを示している。すな

わち、図 2-B のグラフの縦軸は、 $Zr/Ti$  比を示している。また、どちらにおいても、黒丸で本実施例 1 の結果を示し、黒四角で従来の手法により形成された PZT 膜の結果を示している。

図 2-A と図 2-B に示す結果から明らかなように、本実施例 1 によれば、PZT のペロブスカイト結晶膜をウエハ内に均一組成で形成できるようになる。

なお、上記実施例 1 においては、有機溶媒の気化ガスを希釈ガスとして用いるようにしたが、有機溶媒の気化ガスはあまり多量に供給しないほうがよく、原料をガス化して供給するために必要な量だけを適宜用いるようにした方がよい。例えば、上述の場合、有機溶媒の気化ガスは、原料の 100 倍程度までとしておいた方がよい。また、希釈ガスとしてヘリウムガスを用いるようにしたが、これに限るものではなく、アルゴンガスなど他の不活性ガスを用いても良く、また、窒素ガスを用いるようにしても良い。

#### <実施例 2>

つぎに、本発明の第 2 の実施例について説明する。本実施例 2 では、例えば、図 3 に示すような成膜装置を用いて PZT の薄膜を形成するようにした。この成膜装置は、反応器 301 内に、ウエハステージ 302 を備え、またこれに対向してシャワーヘッド 303 を備えている。ウエハステージ 302 にはヒータ 302a が内蔵され、このヒータ 302a によりウエハステージ 302 上に載置されたウエハ 304 を加熱する。このウエハ 304 は、例えば、シリコン基板からなり、表面に複数のトランジスタや配線層などの集積回路がすでに形成されているものである。これらは、上述した実施例 1 とほぼ同様である。

反応器 301 内には、Pb 原料生成部 305、Zr 原料生成部 306、チタン原料生成部 307 から生成された各 MO 原料ガスが供給され、また酸化ガス生成部 308 より  $N_2O$  や  $O_2$  などの酸化ガスが供給されるように構成されている。まず、Pb 原料生成部 305 には、 $Pb(DPM)_2$  が 0.1 モル濃度で溶解している酢酸ブチル溶液が用意されている。Pb 原料生成部 305 より送り出された Pb 原料が溶解している酢酸ブチル溶液は、流量制御手段 (MFC) 305a により流量を制御されて気化器 305b に輸送される。酢酸ブチル溶液が気化器 305b で気化されることにより、酢酸ブチルの気体と  $Pb(DPM)_2$  の

気体とが、シャワーヘッド303を介して反応器301内に供給される。なお、気化された各気体は、気化器305bにおいてヘリウムなどのキャリアガスとともにシャワーヘッド303に輸送される。

また、Zr生成部306には、Zr(O-t-Bu)<sub>4</sub>が用意され、これは加熱されることで昇華して、Zrの原料ガスを生成する。生成された原料ガスは、流量制御手段306aにより流量を制御され、シャワーヘッド303を介して反応器301内に供給される。

同様に、Ti原料生成部307には、Ti(O-i-Pr)<sub>4</sub>が用意され、これも加熱されることで昇華して、Tiの原料ガスを生成する。生成された原料ガスは、流量制御手段307aにより流量を制御され、シャワーヘッド303を介して反応器301内に供給される。本実施例の場合、Pb原料生成部305とTi原料生成部305とで第1の原料ガス生成手段となり、Pb原料生成部305とZr生成部306とTi原料生成部307とで第2の原料ガス生成手段となる。

なお、酸化ガス生成部308から生成される酸化ガスも、流量制御手段308aにより流量を制御され、シャワーヘッド303を介して反応器301内に供給される。

また、上述の各原料ガスは、シャワーヘッド303において混合されてから反応器301内に供給される。シャワーヘッド303の反応器301側には複数の吐出ノズルが配置され、混合された各原料ガスは、シャワーヘッド303の複数の吐出ノズルによりウエハステージ302上に載置されたウエハ304上に均一に供給される。一方、シャワーヘッド303に輸送された酸化ガスは、シャワーヘッド303内においては原料ガスと混合することなく、別の経路を経てシャワーヘッド303の反応器301側に設けられた専用の複数の吐出ノズルより吐出される。吐出された酸化ガスは、ウエハステージ302上に載置されたウエハ304上で、各原料ガスと混合する。

また、反応器301には、コールドトラップ310、圧力制御手段311を介して真空ポンプ312が連通されている。反応器301内は、圧力制御手段311に制御された中で、真空ポンプ312により減圧状態が得られるように構成されている。反応器301内の減圧状態は、例えば、0.001～10 Torr程

度の範囲に制御される。なお、コールドトラップ310により、反応器301内より排出される低温で液化する物質が除去される。

以上に示した装置を用い、本実施例2では、以下に示すようにして、ウエハ304上にPZTの薄膜を形成するようにした。

始めに、 $PbTiO_3$ の結晶核をウエハ304上に形成した。

まず、ウエハステージ302上にウエハ304を載置し、ヒータ302aによりウエハ304を400～450℃の範囲とした。また、真空ポンプ312により排気するなどにより、反応器301内の真空度を0.1 Torrとした。

つぎに、ウエハ304上に酸化ガスである $N_2O$ を供給したあと、以下に示すことによりPb原料ガスを供給した。Pb原料生成部305より、 $Pb(DPM)_2$ が0.1モル濃度で溶解している酢酸ブチル溶液を、流量制御手段305aで0.15 g/minに流量制御して気化器305bに輸送し、酢酸ブチルとともに溶解している $Pb(DPM)_2$ を気化器305bで気化する。これらにヘリウムガスを流量「250 sccm」で添加してシャワーヘッド303に輸送し、シャワーヘッド303よりウエハ上にPb原料ガスを供給した。このとき、気化器305bより輸送されるPb原料ガス、すなわち気化した $Pb(DPM)_2$ の輸送流量は標準状態で「0.35 sccm」程度となる。また、気化した酢酸ブチルの輸送流量は、約「27 sccm」程度となっている。 $N_2O$ は、「6 sccm」の流量でシャワーヘッド303に輸送した。

酸化ガスの供給とPb原料ガスの供給とを所定時間行った後、これらガスの供給を継続した状態で、Ti原料生成部307から $Ti(O-i-Pr)_4$ を昇華させたガス(Ti原料ガス)を「0.31 sccm」の流量でシャワーヘッド303に輸送する。この結果、シャワーヘッド303に輸送されたPb原料ガスとTi原料ガスおよび酢酸ブチルとヘリウムは、シャワーヘッド303内で混合されて反応器301内のウエハ304上に供給される。一方、 $N_2O$ は、このシャワーヘッド303においては原料ガスと混合されることなく、反応器301内のウエハ304上に供給される。

このとき、反応器301内のウエハ304上では、Pb原料ガスである $Pb(DPM)_2$ の分圧は、 $0.1 \text{ Torr} \times \{0.35 / (0.35 + 27 + 25$

$0 + 6 + 0.31) \} \div 0.000123 \text{ Torr}$ となる。また、Ti原料ガスであるTi (O-i-Pr)<sub>4</sub>の分圧は、 $0.1 \text{ Torr} \times \{0.31 / (0.35 + 27 + 250 + 6 + 0.31) \} \div 0.000109 \text{ Torr}$ となる。

このように、本実施例 2 では、反応器 301 内の圧力は 0.1 Torr 程度と低真空であるが、ウェハ 304 上に供給している各原料ガスの分圧を低い状態としているので、加熱されているウェハ 304 上には、 $PbTiO_3$  の結晶核が形成されるようになる。この結晶核の形成は、約 50 秒間行った。

つぎに、核形成に引き続き、以下に示すようにしてP Z T薄膜の形成を行った。

まず、ウエハ 304 の加熱温度および反応器 301 内の真空度は同一の状態を保持したまま、新たに Zr 原料ガスをウエハ 304 上に供給するようにした。ここでは、Zr 生成部 306 から Zr (O-t-Bu)<sub>4</sub> を昇華させたガスを「0.33 sccm」の流量でシャワーヘッド 303 に輸送した。この結果、シャワーヘッド 303 内では、Pb 原料ガスと Ti 原料ガスおよび酢酸ブチルとヘリウムに加え、Zr 原料ガスも混合されることになる。ウエハ 304 上には、Pb 原料ガスと Ti 原料ガスと Zr 原料ガスおよび酢酸ブチルとヘリウムとが、あらかじめ混合された状態で供給され、また、原料ガスとは別に、N<sub>2</sub>O も供給される。

このとき、反応器 301 内のウエハ 304 上では、Pb 原料ガスである Pb (DPM)<sub>2</sub> の分圧は、 $0.1 \text{ Torr} \times \{0.35 / (0.35 + 27 + 250 + 0.31 + 0.33 + 6)\} \div 0.000123 \text{ Torr}$  となっており、また、Ti 原料ガスである Ti (O-i-Pr)<sub>4</sub> の分圧は  $0.000109 \text{ Torr}$  となっており、Zr 原料ガスである Zr (O-t-Bu)<sub>4</sub> の分圧は  $0.000116 \text{ Torr}$  となっている。

このように、本実施例 2 では、反応器 301 内の圧力は 0.1 Torr 程度と低真空であるが、有機溶媒の気化ガスやヘリウムなど成膜に関与しないガスを希釈ガスとして加えることで、ウエハ上に供給している各原料ガスの分圧を低い状態としている。加えて、ウエハ 304 上には、すでに、 $PbTiO_3$  の結晶核が形成されるので、形成された結晶核を種として、ウエハ 304 上にペロブスカイト結晶構造の PZT 薄膜が形成された。本実施例 2 では、PZT 薄膜の形成において、反応器 301 内の真空度を 0.1 Torr と低真空状態としているので、

反応器 301 内に供給された各ガスは、分子流状態ではなく、中間流から粘性流の領域となった状態で供給されるようになる。

この結果、本実施例 2 によれば、ウェハ 304 上に供給した各ガスは、シャワーヘッド 303 を用いたことによるガスの均一供給効果が発揮され、ウェハ 304 上に組成が均一な状態で P Z T 薄膜が形成された。

以上の結果を、従来の手法により形成した P Z T 薄膜と比較した結果を図 4-A と図 4-B に示す。まず、図 4-A は、形成された P Z T 膜における  $Pb / (Zr + Ti)$  比のウェハ内のバラツキを示している。すなわち、図 4-A のグラフの縦軸は、 $Pb / (Zr + Ti)$  比を示している。また、図 4-B は、形成された P Z T 膜における  $Zr / Ti$  比のウェハ内のバラツキを示している。すなわち、図 4-B のグラフの縦軸は、 $Zr / Ti$  比を示している。また、どちらにおいても、黒丸で本実施例 1 の結果を示し、黒四角で従来の手法により形成された P Z T 膜の結果を示している。

図 4-A と図 4-B に示す結果から明らかなように、本実施例 2 においても、P Z T のペロブスカイト結晶膜をウェハ内に均一組成で形成できるようになる。

なお、本実施例 2 においても、有機溶媒の気化ガスを希釈ガスとして用いるようにしたが、有機溶媒の気化ガスはあまり多量に供給しないほうがよく、原料をガス化して供給するために必要な量だけを適宜用いるようにした方がよい。例えば、上述の場合、有機溶媒の気化ガスは、原料の 100 倍程度までとしておいた方がよい。また、希釈ガスとしてヘリウムガスを用いるようにしたが、これに限るものではなく、アルゴンガスなど他の不活性ガスを用いても良く、また、窒素ガスを用いるようにしても良い。

### <実施例 3>

つぎに、本発明の第 3 の実施例について説明する。本実施例 3 では、例えば、図 5 に示すような成膜装置を用いて P Z T の薄膜を形成するようにした。この成膜装置は、反応器 501 内に、ウェハステージ 502 を備え、またこれに対向してシャワーヘッド 503 を備えている。ウェハステージ 502 にはヒータ 502a が内蔵され、このヒータ 502a によりウェハステージ 502 上に載置されたウェハ 504 を加熱する。このウェハ 504 は、例えば、シリコン基板からなり、

表面に複数のトランジスタや配線層などの集積回路がすでに形成されているものである。これらは、上述した実施例 1，2 とほぼ同様である。

反応器 501 内には、Pb 原料生成部 505、Zr 原料生成部 506、チタン原料生成部 507 から生成された各 MO 原料ガスが供給され、また酸化ガス生成部 508 より  $N_2O$  や  $O_2$  などの酸化ガスが供給されるように構成されている。

まず、P b原料生成部505には、P b (DPM)<sub>2</sub>が用意され、これを加熱して昇華させることで、P bの原料ガスを生成させるようにしている。生成された各原料ガスは、流量制御手段505aにより流量を制御され、シャワーヘッド503を介して反応器501内に供給される。

また、Zr生成部506には、Zr(O-t-Bu)<sub>4</sub>が用意され、これを加熱されることで昇華して、Zrの原料ガスを生成する。生成された原料ガスは、流量制御手段506aにより流量を制御され、シャワーヘッド503を介して反応器501内に供給される。

同様に、Ti原料生成部507には、Ti(O-i-Pr)<sub>4</sub>が用意され、これも加熱されることで昇華して、Tiの原料ガスを生成する。生成された原料ガスは、流量制御手段507aにより流量を制御され、シャワーヘッド503を介して反応器501内に供給される。

なお、酸化ガス生成部 508 から生成される酸化ガスも、流量制御手段 508a により流量を制御され、シャワーヘッド 503 を介して反応器 501 内に供給される。

また、上述の各原料ガスは、シャワーヘッド５０３において混合されてから反応器５０１内に供給される。シャワーヘッド５０３の反応器５０１側には、複数の吐出ノズルが配置され、混合された各原料ガスは、シャワーヘッド５０３の複数の吐出ノズルによりウエハステージ５０２上に載置されたウエハ５０４上に均一に供給される。一方、シャワーヘッド５０３に輸送された酸化ガスは、シャワーヘッド５０３内においては原料ガスと混合することなく、別の経路を経てシャワーヘッド５０３の反応器５０１側に設けられた専用の複数の吐出ノズルより吐出される。吐出された酸化ガスは、ウエハステージ５０２上に載置されたウエハ５０４上で各原料ガスと混合する。

本実施例 3 で用いる成膜装置では、希釈ガス生成部 509 を新たに備え、流量制御手段 509a により流量制御した状態で、ヘリウムなどの不活性ガスからなる希釈ガスをシャワーヘッド 503 に輸送するようにした。また、この希釈ガスは、シャワーヘッド 503 において、原料ガスと混合されて反応室 501 内に供給するようにした。

また、反応器 5 0 1 には、コールドトラップ 5 1 0、圧力制御手段 5 1 1 を介して真空ポンプ 5 1 2 が連通されている。反応器 5 0 1 内は、圧力制御手段 5 1 1 に制御された中で、真空ポンプ 5 1 2 により減圧状態が得られるように構成されている。反応器 5 0 1 内の減圧状態は、例えば、0. 0 0 1 ~ 1 0 T o r r 程度の範囲に制御される。なお、コールドトラップ 5 1 0 により、反応器 5 0 1 内より排出される低温で液化する物質が除去される。

以上に示した装置を用い、本実施例 3 では、以下に示すようにして、ウエハ 504 上に PZT の薄膜を形成するようにした。

始めに、 $\text{PbTiO}_3$ の結晶核をウエハ504上に形成した。

まず、ウェハステージ502上にウェハ504を載置し、ヒータ502aによりウェハ504を400～450℃の範囲とした。また、真空ポンプ512により排気するなどにより、反応器501内の真空度を0.1 Torrとした。

上記設定状態において、はじめに、ウェハ504上に酸化ガスであるN<sub>2</sub>Oを供給し、この後、Pb原料生成部505より、Pb(DPM)<sub>2</sub>を170℃に加熱することで昇華させたPb原料ガスを、流量「0.4 sccm」でシャワーヘッド503に輸送してウェハ504上に供給した。なお、N<sub>2</sub>Oは、流量「5 sccm」でシャワーヘッド503に輸送した。

酸化ガスの供給と P b 原料ガスの供給とを所定時間行った後、これらガスの供給を継続した状態で、T i 原料生成部 5 0 7 から T i ( O - i - P r )<sub>4</sub> を 8 0 °C に加熱することで昇華させた T i 原料ガスを、流量「0. 3 sccm」でシャワーヘッド 5 0 3 に輸送した。加えて、本実施例 3 では、希釈ガス生成部 5 0 9 より、希釈ガスとして窒素ガスを流量「2 5 0 sccm」でシャワーヘッド 5 0 3 に輸送した。

以上のことにより、シャワーヘッド503に輸送されたPb原料ガスとTi原



料ガスおよび希釈ガスが、シャワーヘッド503内で混合されて反応器501内のウエハ504上に供給される。一方、 $N_2O$ は、このシャワーヘッド503においては原料ガスと混合されることなく、反応器501内のウエハ504上に供給される。

このとき、反応器501内のウエハ504上では、Pb原料ガスであるPb(DPM)<sub>2</sub>の分圧は、 $0.1\text{ Torr} \times \{0.4 / (0.4 + 0.3 + 250 + 5)\} \doteq 0.000156\text{ Torr}$ となる。また、Ti原料ガスであるTi(O-i-Pr)<sub>4</sub>の分圧は、 $0.1\text{ Torr} \times \{0.3 / (0.4 + 0.3 + 250 + 5)\} \doteq 0.000117\text{ Torr}$ となる。

つぎに、核形成に引き続き、以下に示すようにしてP Z T薄膜の形成を行った。

この結果、シャワーヘッド 303 内では、P b 原料ガスと T i 原料ガスおよび希釈ガスに加え、Z r 原料ガスも混合されることになる。ウエハ 304 上には、P b 原料ガスと T i 原料ガスと Z r 原料ガスおよび希釈ガスとが、あらかじめ混合された状態で供給され、また、原料ガスとは別に、N<sub>2</sub>O も供給される。

このように、本実施例 3 では、反応器 301 内の圧力は 0.1 Torr 程度と低真空であるが、成膜に関与しない窒素ガスを希釈ガスとして加えることで、ウエハ上に供給している各原料ガスの分圧を低い状態としている。加えて、ウエハ 304 上には、すでに、 $\text{PbTiO}_3$  の結晶核が形成されるので、形成された結晶核を種として、ウエハ 304 上にペロブスカイト結晶構造の PZT 薄膜が形成された。

本実施例 3 では、PZT 薄膜の形成において、反応器 301 内の真空度を 0.1 Torr と低真空状態としているので、反応器 301 内に供給された各ガスは、分子流状態ではなく、中間流から粘性流の領域となった状態で供給されるようになる。

この結果、本実施例 3 によれば、ウエハ 304 上に供給した各ガスは、シャワーヘッド 303 を用いたことによるガスの均一供給効果が発揮され、ウエハ 304 上に組成が均一な状態で PZT 薄膜が形成された。

以上の結果を、従来の手法により形成した PZT 薄膜と比較した結果を図 6 に示す。まず、図 6-A は、形成された PZT 膜における  $\text{Pb}/(\text{Zr} + \text{Ti})$  比のウエハ内のバラツキを示している。すなわち、図 6-A のグラフの縦軸は、 $\text{Pb}/(\text{Zr} + \text{Ti})$  比を示している。また、図 6-B は、形成された PZT 膜における  $\text{Zr}/\text{Ti}$  比のウエハ内のバラツキを示している。すなわち、図 6-B のグラフの縦軸は、 $\text{Zr}/\text{Ti}$  比を示している。また、どちらにおいても、黒丸で本実施例 1 の結果を示し、黒四角で従来の手法により形成された PZT 膜の結果を示している。

図 6-A および図 6-B に示す結果から明らかなように、本実施例 3 においても、PZT のペロブスカイト結晶膜をウエハ内に均一組成で形成できるようになる。

なお、本実施例 3 でも、希釈ガスとしてヘリウムガスを用いるようにしたが、これに限るものではなく、アルゴンガスなど他の不活性ガスを用いても良く、また、窒素ガスを用いるようにしても良い。

ところで、上述した実施例 1～3 に示した本発明の薄膜形成方法では、PZT の薄膜を形成する段階においては、0.1 Torr 程度と低真空の状態としてい

るため、反応機内に原料ガスなど原料ガスをより多く供給することが可能となる。このようにより多くの原料ガスを送り込むことができるので、P Z Tの成膜速度を向上させることができる。

図7は、原料ガスの供給量と成膜速度との相関を示すものであり、これらから明らかなように、原料ガスの供給量を増加させることで、成膜速度を増加させることができる。

#### <実施例4>

つぎに、本発明の第4の実施例について説明する。本実施例4では、例えば、図8に示すような成膜装置を用いてP Z Tの薄膜を形成するようにした。この成膜装置は、反応器801内に、ウエハステージ802を備え、またこれに対向してシャワーヘッド803を備えている。ウエハステージ802にはヒータ802aが内蔵され、このヒータ802aによりウエハステージ802上に載置されたウエハ804を加熱する。このウエハ804は、例えば、シリコン基板からなり、表面に複数のトランジスタや配線層などの集積回路がすでに形成されているものである。これらは、上述した実施例1とほぼ同様である。

反応器801内には、結晶核原料生成部805、結晶膜原料生成部806から生成された各MO原料ガスが供給され、また酸化ガス生成部808から生成されたN<sub>2</sub>OやO<sub>2</sub>などの酸化ガスが供給されるように構成されている。

まず、結晶核原料生成部805には、Pb(DPM)<sub>2</sub>とTi(i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>が溶解している酢酸ブチル溶液が用意されている。結晶核原料生成部805より送り出されたPb原料とTi原料が溶解している酢酸ブチル溶液は、流量制御手段(MFC)805aにより流量を制御されて気化器805bに輸送される。酢酸ブチル溶液が気化器805bで気化されることにより、酢酸ブチルの気体とPb(DPM)<sub>2</sub>の気体とTi(i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>の気体とが、予め混合された状態でシャワーヘッド803を介して反応器801内に供給される。なお、気化された各気体は、気化器805bにおいてヘリウムなどのキャリアガスとともにシャワーヘッド803に輸送される。

また、結晶膜原料生成部806には、Pb(DPM)<sub>2</sub>とTi(i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>とZr(t-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>溶解している酢酸ブチル溶液が用意されている。

結晶膜原料生成部 806 より送り出された Pb 原料と Ti 原料 Zr 原料とが溶解している酢酸ブチル溶液は、流量制御手段 (MFC) 806a により流量を制御されて気化器 806b に輸送される。酢酸ブチル溶液が気化器 806b で気化されることにより、酢酸ブチルの気体と Pb (DPM)<sub>2</sub> の気体と Ti (i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> の気体と Zr (t-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> の気体とが、予め混合された状態でシャワーヘッド 803 を介して反応器 801 内に供給される。

なお、酸化ガス生成部 808 から生成される酸化ガスも、流量制御手段 808a により流量を制御され、シャワーヘッド 803 を介して反応器 801 内に供給される。

また、上述の各原料ガスは、シャワーヘッド 803 から反応器 801 内に供給される。シャワーヘッド 803 の反応器 801 側には複数の吐出ノズルが配置され、混合された各原料ガスは、シャワーヘッド 803 の複数の吐出ノズルによりウエハステージ 802 上に載置されたウエハ 804 上に均一に供給される。一方、シャワーヘッド 803 に輸送された酸化ガスは、シャワーヘッド 803 内においては原料ガスと混合することなく、別の経路を経てシャワーヘッド 803 の反応器 801 側に設けられた専用の複数の吐出ノズルより吐出される。吐出された酸化ガスは、ウエハステージ 802 上に載置されたウエハ 804 上で、各原料ガスと混合する。

また、反応器 801 には、コールドトラップ 810、圧力制御手段 811 を介して真空ポンプ 812 が連通されている。反応器 801 内は、圧力制御手段 811 に制御された中で、真空ポンプ 812 により減圧状態が得られるように構成されている。反応器 801 内の減圧状態は、例えば、0.001~10 Torr 程度の範囲に制御される。なお、コールドトラップ 810 により、反応器 801 内より排出される低温で液化する物質が除去される。

つぎに、以上に説明した装置を用いた PZT の薄膜形成に関して説明する。

始めに、PbTiO<sub>3</sub> の結晶核をウエハ 804 上に形成する。

まず、ウエハステージ 802 上にウエハ 804 を載置し、ヒータ 802a によりウエハ 804 を 400~450℃ の範囲とする。また、真空ポンプ 812 により排気するなどにより、反応器 801 内の真空度を 0.1 Torr とする。



を低い状態とすれば、形成された結晶核を種として、ウェハ 804 上にペロブスカイト結晶構造の P Z T 薄膜が形成される。本実施例 4 でも、P Z T 薄膜の形成において、反応器 801 内の真空度を 0.1 Torr と低真空状態としているので、反応器 801 内に供給された各ガスは、分子流状態ではなく、中間流から粘性流の領域となった状態で供給されるようになる。

また、本実施例 4 によれば、各原料ガスが予め混合された状態でシャワーヘッド 803 に輸送されるので、ウエハ 804 上に組成が均一な状態で P Z T 薄膜が形成できる。

なお、本実施例 4 においても、有機溶媒の気化ガスを希釈ガスとして用いるようにしたが、有機溶媒の気化ガスはあまり多量に供給しないほうがよく、原料をガス化して供給するために必要な量だけを適宜用いるようにした方がよい。例えば、上述の場合、有機溶媒の気化ガスは、原料の 100 倍程度までとしておいた方がよい。また、希釈ガスとしてヘリウムガスを用いるようにしたが、これに限るものではなく、アルゴンガスなど他の不活性ガスを用いても良く、また、窒素ガスを用いるようにしても良い。

以上説明したように、この発明では、第２の工程では、各有機金属原料ガスなどが、中間流から粘性流の領域となった状態で供給されるようになる。このように圧力の高い状態であっても、各有機金属原料ガスは、希釈ガスで希釈して供給するので、基板（ウェハ）上に供給された各原料ガスの基板上での分圧は０．０１Ｔｏｒｒに満たない低い値となっている。すなわち、第２の工程では、高真空中で成膜しているような状態となっている。この結果、本発明によれば、各有機金属原料などを基板上に均一に供給できるようになるため、ＤＲＡＭのキャパシタ誘電体膜などに用いられるＰＺＴのペロブスカイト結晶膜が、４５０℃以下の低温で均一に形成できる。



[illegible]

前記第 1 の工程では、

6. 請求の範囲第1項において、

前記第 2 の工程では、

前記鉛とジルコニウムとチタンの各有機金属原料の少なくとも1つ以上を有機溶媒に溶解し、これらを気化して供給することで、前記有機溶媒の気化ガスが加わった前記希釈ガスで希釈された鉛とジルコニウムとチタンの各有機金属原料のガスを供給する

ことを特徴とする薄膜形成方法。

7. 請求の範囲第1項において、

前記各有機金属原料と前記酸化性ガスは異なる経路で前記基板上に供給されることを特徴とする

8. 請求の範囲第1項において、

前記希釈ガスは、強誘電体膜の形成に関与しないことを特徴とする薄膜形成方法。

9. 請求の範囲第8項において、

前記希釈ガスは不活性ガスであることを特徴とする薄膜形成方法。

10. 成膜対象の基板が載置されて密閉可能な反応器と、  
この反応器内を所定の圧力に真空排気する排気手段と、



鉛を含んだ有機金属化合物からなる鉛原料のガスとチタンを含んだ有機金属化合物からなるチタン原料のガスとを生成する第1の原料ガス生成手段と、

前記鉛原料のガスと前記チタン原料のガスとジルコニウムを含んだ有機金属化合物からなるジルコニウム原料のガスとを生成する第2の原料ガス生成手段と、

酸化ガスを生成する酸化ガス生成手段と、

前記第2の原料ガス生成手段が生成するガスを希釈ガスで希釈する希釈手段と、

前記第1の原料ガス生成手段が生成するガスと前記希釈手段で希釈されたガスとを前記反応器内の基板上に供給する原料ガス供給手段と、

前記酸化ガス生成手段が生成する酸化ガスを前記反応器内の基板上に供給する酸化ガス供給手段と

を備えたことを特徴とする薄膜形成装置。

11. 請求の範囲第10項において、

前記排気手段は、前記反応器内を0.001 Torr以下に真空排気することができるものであることを特徴とする薄膜形成装置。

09657627.090800

## 要約書

反応器 101 内の真空度は、0.1 Torr と低真空の状態とし、この状態で、Pb 原料生成部 105 より、Pb (DPM)<sub>2</sub> が 0.1 モル濃度で溶解している酢酸ブチル溶液を、流量制御手段 105 a で所定流量に流量制御して気化器 105 b に輸送し、酢酸ブチルとともに溶解している Pb (DPM)<sub>2</sub> を気化器 105 b で気化する。これらにヘリウムガスを流量「250 sccm」で添加してシャワーヘッド 103 に輸送することで、反応器 101 内のウエハ 104 上に、各々の分圧を低くした状態で各原料ガスを供給する。

008060" / 29 / 5960